

KATA-184  
7/31/03  
KATSURU et al.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225509

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 265/14		9451-4H	C 0 7 C 265/14	
263/16		9451-4H	263/16	
263/18		9451-4H	263/18	
C 0 8 G 18/80	NFM		C 0 8 G 18/80	NFM
C 0 9 D 175/04	PHV		C 0 9 D 175/04	PHV
審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 6 頁)				

(21) 出願番号	特願平7-323576	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)11月20日	(72) 発明者	エーベルハルト・ケーニツヒ ドイツ連邦共和国デー51375 レーフエ ルクーゼン、カンデインスキーシュトラ セ 7
(31) 優先権主張番号	P 4 4 4 1 4 1 8 . 8	(72) 発明者	テオドル・エンクベルト ドイツ連邦共和国デー50968 ケルン、 ハツベルシュトラセ 13ツエー
(32) 優先日	1994年11月22日	(74) 代理人	弁理士 川原田 一穂 (外1名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 3, 5-ジメチルピラゾールで少なくとも部分封鎖されたポリイソシアネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 封鎖剤の別途の製造および固体としてこれを取扱う必要性が省略されるDMPで封鎖されたポリイソシアネートの新規な製造方法を提供すること。

【解決手段】 第1反応段階にてアセチルアセトンとヒドラジン水和物との等モル混合物を縮合反応により水不混和性溶剤中にて導入水と生成水とを分離かつ除去しながら反応させて3, 5-ジメチルピラゾールを有する液体有機生成物を生成させると共に、第2反応段階にて前記液体有機生成物を3, 5-ジメチルピラゾールを固体として分離することなく適宜溶剤に溶解された有機ポリイソシアネートと反応させてイソシアネート基を3, 5-ジメチルピラゾールにより少なくとも部分封鎖することからなる封鎖ポリイソシアネートの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1反応段階にてアセチルアセトンとヒドラジン水和物との等モル混合物を縮合反応により水不混和性溶剤中にて導入水と生成水とを分離かつ除去しながら反応させて3, 5-ジメチルピラゾールを含有する液体有機生成物を生成させると共に、第2反応段階にて前記液体有機生成物を3, 5-ジメチルピラゾールを固体として分離することなく適宜溶剤に溶解させた有機ポリイソシアネートと反応させてイソシアネート基を3, 5-ジメチルピラゾールにより少なくとも部分封鎖することを特徴とする封鎖ポリイソシアネートの製造方法。

【請求項2】 第1反応段階にて生成された0.95～1.05モルの3, 5-ジメチルピラゾールを有機ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の各当量につき使用する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 有機ポリイソシアネートが168～1000の分子量と15～50重量%のNCO含有量とを有する請求項1に記載の方法。

【請求項4】 有機ポリイソシアネートが未封鎖ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の一部を3, 5-ジメチルピラゾール以外の封鎖剤で封鎖することにより調製されたポリイソシアネートであり、ポリイソシアネートを封鎖すべく使用する封鎖剤の全量が未封鎖ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基に対し少なくとも95当量%であると共に、3, 5-ジメチルピラゾールの量が未封鎖ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基に対し30～90当量%のイソシアネート基を封鎖するのに充分である請求項1に記載の方法。

【請求項5】 ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の30～90当量%を3, 5-ジメチルピラゾールを含有する液体有機生成物と3, 5-ジメチルピラゾールを固体として分離せずに反応させ、次いで得られた部分封鎖ポリイソシアネートを残存する未封鎖イソシアネート基の少なくとも95当量%を封鎖するのに充分な量の他の封鎖剤と反応させる請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アセチルアセトンとヒドラジン水和物とからその場で生成されたDMPを用いる3, 5-ジメチルピラゾール(DMP)により少なくとも部分封鎖されたポリイソシアネートの新規な製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】イソシアネートのための封鎖剤としてDMPを使用することは公知である(米国特許発明明細書第3, 248, 398号または欧州特許出願公開明細書第0, 159, 117号)。DMPで封鎖されたラッカーポリイソシアネートは高級の1-成分ポリウレタン塗料に架橋剤として使用することができる。たとえばブタノンオキシムのような他の封鎖剤に勝るDMPの利点

は、相対的に低いコーティングの熱黄変および比較的低い約130℃の焼付温度にある。DMPはアセチルアセトンとヒドラジンとの縮合により調製され、100℃以上で溶解する固体である。この理由からDMPの大規模な工業的取扱いは、たとえば液体封鎖剤の使用よりも一層複雑である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、封鎖剤の別途の製造および固体としてこれを取扱う必要性が省略されるDMPで封鎖されたポリイソシアネートの新規な製造方法を提供することにある。驚くことに、この課題は以下詳細に説明する本発明の方法により解決することが判明した。有機溶液における縮合反応によりアセチルアセトンとヒドラジン水和物との間で生成された粗生成物を、存在するDMPの分離なしに有機ポリイソシアネートの封鎖反応につき直接使用しうることが判明した。この粗生成物の使用は、このようにして得られる封鎖ポリイソシアネートの品質を認めうるほど阻害しない。本発明による方法の他の利点は、導入した出発物質に対する封鎖ポリイソシアネートの収率がほぼ定量的になる点である。これに反し、DMPの事前の分離およびその後の封鎖剤としての使用は回避しえない収率低下を不可避的にもたらす。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1反応段階にてアセチルアセトンとヒドラジン水和物との等モル混合物を縮合反応により水不混和性溶剤中にて導入水と生成水とを分離かつ除去しながら反応させて3, 5-ジメチルピラゾールを含有する液体有機生成物を生成させると共に、第2反応段階にて前記液体有機生成物を固体としての3, 5-ジメチルピラゾールの分離なしに適宜溶剤に溶解させた有機ポリイソシアネートと反応させてイソシアネート基を3, 5-ジメチルピラゾールにより少なくとも部分封鎖することを特徴とする封鎖ポリイソシアネートの製造方法に関するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明による方法で封鎖すべきポリイソシアネートは、少なくとも2個の(シクロ)脂肪族もしくは芳香族結合したイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートから選択される。これらポリイソシアネートの例は2, 4-および/または2, 6-ジイソシアナートルエン(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1-イソシアナート-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナートメチルシクロヘキサニル(IPDI)、4, 4'-ジイソシアナート-ジシクロヘキシルメタン(HMDI)および特にイソシアヌレート基、ウレタン基、アルファネート基、ビウレット基および/またはウレトジオン基を有すると共にこれらジイソシアネートから調製されるポリイソシアネートを包含する。上記ジ-および/またはポリ-イソシアネートから

調製される高分子量NCOプレポリマーも本発明の方法に使用することができる。好適なジールもしくはポリイソシアネートは168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量を有する。イソシアヌレート基を有するHDI、IPDIおよび/またはHMDIの誘導体が本発明の方法に使用するのに特に好適である。

【0006】本発明による方法の第1段階は水不混和性溶剤におけるアセチルアセトン（ペンタン-1, 3-ジオン）とヒドラジン（これは一般にヒドラジン-水塩として使用される）との間の縮合反応である。適する溶剤はトルエン、キシレン、酢酸2-メトキシプロピル、溶剤ナフサ100およびこれら溶剤の混液を包含する。縮合反応は一般に50~150℃、好ましくは70~110℃の温度で行われ、これら2種の出発成分のそれぞれ4~7モル（好ましくは5~6モル）を前記溶剤の1L当りに使用する。ヒドラジン水和物と共に導入された水と縮合反応に際し生成した水とを分離した後、発熱反応が完結する。水を分離した後、有機溶液を本発明による方法の第2段階にて直接使用する。この段階にて2種の反応成分の一方（不活性溶剤たとえば酢酸メトキシプロピルに溶解されたポリイソシアネート、またはその場で生成した封鎖剤の上記溶液のいずれか）を先ず最初に導入し、次いで他方の成分を出発バッチに混入する。封鎖反応は一般に50~110℃、好ましくは70~90℃にて進行する。本発明による方法の第2段階で使用する反応成分の量は、0.3~1.05モル（30~105当量%）のDMPが未封鎖イソシアネート基の各1当量につき利用されるよう選択される。DMPを唯一の封鎖剤として存在させて封鎖ポリイソシアネートを製造する場合は、0.95~1.05モル（95~105当量%）のDMPをイソシアネート基の1当量当りに使用する。この場合、好ましくは当量の封鎖剤を使用する。反応の経過はNCO含有量の低下により監視することができる。

【0007】さらに本発明の方法は、同時封鎖ポリイソシアネート（すなわち種々異なる封鎖剤で封鎖されたイソシアネート基を有するポリイソシアネート）の製造にも極めて適している。この種の同時封鎖ポリイソシアネートを製造する際には、DMPの他に少なくとも1種の\*

#### 出発物質

85.0g (0.85モル)  
42.5g (0.85モル)  
170.0g (0.85NCO当量)

100.0g  
70.0g

467.5g

\*他の封鎖剤を使用する。他の適する封鎖剤はブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、マロン酸ジエチルおよびアセト酢酸エチルを包含する。本発明による方法を用いて同時封鎖ポリイソシアネートを製造するには、少なくとも0.3モル（30当量%）、好ましくは0.3~0.9モル（30~90当量%）、より好ましくは0.4~0.5モル（40~50当量%）のDMPを未封鎖ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の1当量当りに使用する。同時封鎖ポリイソシアネートは2種の実施形態のいずれかで製造することができる。第1の実施形態においては少なくとも1種の「他の」封鎖剤で既に部分封鎖されたイソシアネートを本発明による方法の第2段階で使用する。その場で予め生成させるDMPの量は、未封鎖イソシアネート基の各1当量につき0.95~1.05モルのDMPが存在するよう計算される。これらおよび上記の比から見られるように、「他の」封鎖剤は出発ポリイソシアネートに最初に存在するイソシアネート基に対し75当量%までの量にて使用することができる。

【0008】同時封鎖ポリイソシアネートを製造するための第2実施形態によれば、未封鎖の出発ポリイソシアネートと存在する遊離イソシアネート基に対し当量以下の量のDMPとを本発明による封鎖反応につき使用する。DMPの量は遊離イソシアネート基の1当量につき少なくとも0.3モルである。出発ポリイソシアネートを部分封鎖した後、「他の」封鎖剤による封鎖は公知方法で行われる。「他の」封鎖剤の量も、残存する未封鎖イソシアネート基の1当量につき0.95~1.05モルのこの封鎖剤が存在するよう計算される。本発明による方法を用いて製造される封鎖ポリイソシアネートは、全ゆる耐熱性基体のための1-成分ポリウレタンラッカーを製造するのに貴重な出発物質である。本発明による生成物に特に好適な反応相手は公知のポリヒドロキシル化合物、好ましくはヒドロキシル基を有するポリアクリレート樹脂である。

#### 【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。これら実施例にて%は全て重量%である。

#### 実施例1（本発明による）

アセチルアセトン  
ヒドラジン水和物  
イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサンから調製されたポリイソシアネート、  
NCO含有量：21%  
キシレン  
酢酸2-メトキシプロピル

5

6

-45.9g (2.55モル)

水

421.6g (0.85当量の  
封鎖NCO基)封鎖NCO含有量: 8.4%,  
固形物含有量: 60%,  
22℃の粘度: 225mPa.s【0010】段階1: 3, 5-ジメチルピラゾール溶液  
の製造

アセチルアセトンと2種の溶剤とを最初に水分離器と還  
流凝縮器と滴下漏斗とが装着された攪拌装置に導入し、  
次いで70℃まで加熱した。ヒドラジン水和物をこの初  
期混合物に滴下して、反応混合物の温度を90~100  
℃まで弱く還流させながら上昇させた。ヒドラジン水和  
物の添加が完了した後、混合物を絶えず還流するよう加  
熱した(底部温度120~140℃)。約30分間の  
後、45mLの水が水分離器に集まった。透明かつほぼ  
無色の反応溶液を約70℃まで冷却し、さらに段階2に  
て処理した。

## \* 段階2: 封鎖ポリイソシアネートの製造

1. 6-ジイソシアナトヘキサンに基づく液体ポリイソ  
シアネート(23℃における粘度: 約3000mPa.s  
s)を先ず最初に導入し、約70℃まで加熱し、次いで  
攪拌しながら段階1からの反応溶液と少しずつ合した。  
添加が完了した後、反応を100℃にてさらに1時間続  
けた。この時点でNCO含有量はIR分光分析により検  
出しえなかった。封鎖ポリイソシアネートのはほぼ無色の  
60%溶液が得られ、これは8.4%の封鎖NCO含有  
量と22℃にて225mPa.sの粘度とを有した。収  
率: ポリイソシアネートに対し100%。

【0011】実施例2 (本発明による)

## 出発物質

85.0g (0.85モル)  
42.5g (0.85モル)  
79.4g (1.15モル)  
700.0g (2.0当量)アセチルアセトン  
ヒドラジン水和物  
1, 2, 4-トリアゾール  
イソボロンジイソシアネート(IPD  
I)から調製され、イソシアヌレート  
基を有すると共に酢酸2-メトキシ  
プロピル/キシレン(1/1)における  
70%溶液として存在するポリイソ  
シアネート、  
NCO含有量: 12.0%  
酢酸2-メトキシプロピル  
キシレン124.0g  
100.0g1130.9g  
-45.9g (2.55モル)

水

1085.0g (2.0当量の  
封鎖NCO基)封鎖NCO含有量: 7.7%,  
固形物含有量: 60%,  
22℃の粘度: 8000mPa.s【0012】段階1: 3, 5-ジメチルピラゾール溶液  
の製造

アセチルアセトンとキシレンと70gの酢酸メトキシ  
プロピルとを先ず最初に水分離器と還流凝縮器と滴下漏  
斗とが装着された攪拌装置に導入し、次いで70℃まで加  
熱した。ヒドラジン水和物をこの初期混合物に滴下して  
反応混合物の温度を90~100℃まで弱く還流させな  
がら上昇させた。ヒドラジン水和物を添加した後、混合  
物を絶えず還流するよう加熱した(底部温度120~1  
40℃)。約30分間の後、45mLの水が水分離器に  
集まった。透明かつほぼ無色の反応溶液を約70℃まで  
冷却し、段階2にてさらに処理した。

## 段階2: 封鎖ポリイソシアネートの製造

40 IPDIに基づくポリイソシアネートと54gの酢酸メ  
トキシプロピルとを先ず最初に導入し、次いで60℃ま  
で加熱した。1, 2, 4-トリアゾールの白色結晶フレ  
ークをこの攪拌溶液に添加し、段階的に100~105  
℃まで加熱し、ここで1, 2, 4-トリアゾールを溶解  
させた。この時点で顕著な発熱反応は検出しえなかつ  
た。100~105℃にて30分間にわたり反応させた  
後、4.3%のNCO含有量が測定された(計算値4.  
2%)。この溶液を約70℃まで冷却し、約70℃にお  
ける段階1からの3, 5-ジメチルピラゾールの溶液を  
少しずつ添加した。温度を100℃まで上昇させ、反応  
をもはやNCO含有量がIR分光分析により検出しえな  
くなるまで(約1時間)続けた。トリアゾールとジメチ

50

ルピラゾールとの両者で同時封鎖されたポリイソシアネートの淡黄色溶液が黄変耐性の1-成分透明塗料に使用すべく得られた。この溶液の封鎖NCO含有量は7.7% (計算値) であり、固形物含有量は60% (計算値) であり、22℃における粘度は約8000mPa・sであった。収率：ポリイソシアネートに対し100%。

【0013】以上、例示の目的で本発明を詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく多くの改変をなしうる。以下、本発明の実施態様を要約すれば次の通りである：

【0014】1. 第1反応段階にてアセチルアセトンとヒドラジン水和物との等モル混合物を縮合反応により水不混和性溶剤中に導入水と生成水とを分離かつ除去しながら反応させて3, 5-ジメチルピラゾールを含有する液体有機生成物を生成させると共に、第2反応段階にて前記液体有機生成物を3, 5-ジメチルピラゾールを固体として分離することなく適宜溶剤に溶解させた有機ポリイソシアネートと反応させてイソシアネート基を3, 5-ジメチルピラゾールにより少なくとも部分封鎖することを特徴とする封鎖ポリイソシアネートの製造方法。

2. 第1反応段階にて生成された0.95~1.05モルの3, 5-ジメチルピラゾールを有機ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の各当量につき使用する上記第1項に記載の方法。

3. 有機ポリイソシアネートが168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する上記第1項に記載の方法。

4. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第3項に記載の方法。

5. 有機ポリイソシアネートが168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する上記第2項に記載の方法。

【0015】6. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第5項に記載の方法。

7. 有機ポリイソシアネートが未封鎖ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の一部を3, 5-ジメチルピラゾール以外の封鎖剤で封鎖することにより調製されたポリイソシアネートであり、ポリイソシアネートを封鎖すべく使用する封鎖剤の全量が未封鎖ポリイソ

ネートにおけるイソシアネート基に対し少なくとも95当量%であると共に、3, 5-ジメチルピラゾールの量が未封鎖ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基に対し30~90当量%のイソシアネート基を封鎖するのに充分である上記第1項に記載の方法。

8. 3, 5-ジメチルピラゾールの量が未封鎖ポリイソシアネートのイソシアネート基に対し40~50当量%のイソシアネート基を封鎖するのに充分である上記第7項に記載の方法。

9. 他の封鎖剤がブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、マロン酸ジエチルまたはアセト酢酸エチルからなる上記第7項に記載の方法。

【0016】10. 有機ポリイソシアネートが168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する上記第7項に記載の方法。

11. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第10項に記載の方法。

12. 有機ポリイソシアネートが168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する上記第9項に記載の方法。

13. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第12項に記載の方法。

14. ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の30~90当量%を3, 5-ジメチルピラゾールを含有する液体有機生成物と3, 5-ジメチルピラゾールを固体として分離せずに反応させ、次いで得られた部分封鎖ポリイソシアネートを残存する未封鎖イソシアネート基の少なくとも95当量%を封鎖するのに充分な量の他の封鎖剤と反応させる上記第1項に記載の方法。

【0017】15. ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の40~50当量%を、3, 5-ジメチルピラゾールを固体として分離することなく3, 5-ジメチルピラゾールを含有する液体有機生成物と反応させる上記第14項に記載の方法。

16. 他の封鎖剤がブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、マレイン酸ジエチルまたはアセト酢酸エチルからなる上記第14項に記載の方法。

17. 有機ポリイソシアネートが168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する上記第14項に記載の方法。

18. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第17項に記載の方法。

19. 有機ポリイソシアネートが168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する上

記第16項に記載の方法。

20. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第19項に記載の方法。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第2区分  
 【発行日】平成15年1月29日(2003.1.29)

【公開番号】特開平 8-225509  
 【公開日】平成8年9月3日(1996.9.3)  
 【年通号数】公開特許公報 8-2256  
 【出願番号】特願平 7-323576  
 【国際特許分類第7版】

C07C 265/14  
 263/16  
 263/18  
 C07D 231/12  
 C08G 18/80 NFM  
 C09D 175/04 PHV

【F1】

C07C 265/14  
 263/16  
 263/18  
 C07D 231/12 D  
 C08G 18/80 NFM  
 C09D 175/04 PHV

【手続補正書】

【提出日】平成14年10月29日(2002.10.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明の実施の形態】本発明による方法で封鎖すべきポリイソシアネートは、少なくとも2個の(シクロ)脂肪族もしくは芳香族結合したイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートから選択される。これらポリイソシアネートの例は、2,4-および/または2,6-ジイソシアナートルエン(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1-イソシアナート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン(HMDI)および特にイソシアヌレート基、ウレタン基、アロファネート基、ビウレット基および/またはウレトジオン基を有すると共にこれらジイソシアネートから調製されるポリイソシアネートを包含する。上記ジ-および/またはポリイソシアネートから調製される高分子量NCOプレポリマーも本発明の方法に使用することができる。好適なジ-もしくはポリイソシアネートは168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する。イソシアヌレート基

を有するHDI、IPDIおよび/またはHMDIの誘導体が本発明の方法に使用するのに特に好適である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明による方法の第1段階は水不混和性溶剤におけるアセチルアセトン(ペンタン-1,3-ジオン)とヒドラジン(これは一般にヒドラジン-水塩として使用される)との間の縮合反応である。適する溶剤はトルエン、キシレン、酢酸2-メトキシプロピル、溶剤ナフサ100およびこれら溶剤の混液を包含する。縮合反応は一般に50~150℃、好ましくは70~110℃の温度で行われ、これら2種の出発成分のそれぞれ4~7モル(好ましくは5~6モル)を前記溶剤の1L当りに使用する。ヒドラジン水和物と共に導入された水と縮合反応に際し生成した水とを分離した後、発熱反応が完結する。水を分離した後、有機溶液を本発明による方法の第2段階にて直接使用する。この段階にて2種の反応成分の一方(不活性溶剤たとえば酢酸メトキシプロピルに溶解されたポリイソシアネート、またはその場で生成した封鎖剤の上記溶液のいずれか)を先ず最初に導入し、次いで他方の成分を出発バッチに混入する。封鎖反応は一般に50~110℃、好ましくは70~90℃にて進行する。本発明による方法の第2段階で使用する

反応成分の量は、0.3～1.05モル（30～105当量％）のDMPが未封鎖イソシアネート基の各1当量につき利用されるよう選択される。DMPを唯一の封鎖剤として存在させて封鎖ポリイソシアネートを製造する場合は、0.95～1.05モル（95～105当量％）のDMPをイソシアネート基の1当量当りに使用する。この場合、好ましくは1当量の封鎖剤を使用する。反応の経過はNCO含有量の低下により監視することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】同時封鎖ポリイソシアネートを製造するための第2実施形態によれば、未封鎖の出発ポリイソシアネートと、存在する遊離イソシアネート基に対し1当量以下の量のDMPとを、本発明による封鎖反応につき使用する。DMPの量は遊離イソシアネート基の1当量に\*

実施例2（本発明による）

#### 出発物質

85.0g (0.85モル)	
42.5g (0.85モル)	
79.4g (1.15モル)	
700.0g (2.0当量)	
124.0g	
100.0g	
1130.9g	
-45.9g	(2.55モル)
1085.0g	(2.0当量の 封鎖NCO基)

\*つき少なくとも0.3モルである。出発ポリイソシアネートを部分封鎖した後、「他の」封鎖剤による封鎖は公知方法で行われる。「他の」封鎖剤の量も、残存する未封鎖イソシアネート基の1当量につき0.95～1.05モルのこの封鎖剤が存在するよう計算される。本発明による方法を用いて製造される封鎖ポリイソシアネートは、あらゆる耐熱性基体のための1-成分ポリウレタンラッカーを製造するのに有用な出発物質である。本発明による生成物に特に好適な反応相手は公知のポリヒドロキシル化合物、好ましくはヒドロキシル基を有するポリアクリレート樹脂である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【表1】

アセチルアセトン
ヒドラジン水和物
1, 2, 4-トリアゾール
イソホロンジイソシアネート (IPDI) から調製され、イソシアヌレート基を有すると共に酢酸2-メトキシプロピル/キシレン (1/1)における70%溶液として存在するポリイソシアネート、
NCO含有量: 12.0%
酢酸2-メトキシプロピル
キシレン
水
封鎖NCO含有量: 7.7%、
固形物含有量: 60%、
22℃の粘度: 8000mPa・s

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】15. ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の40～50当量％を、3, 5-ジメチルピラゾールを固体として分離することなく3, 5-ジメチルピラゾールを含有する液体有機生成物と反応させる

上記第14項に記載の方法。

16. 他の封鎖剤がブタノンオキシム、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン、マロン酸ジエチルまたはアセト酢酸エチルからなる上記第14項に記載の方法。

17. 有機ポリイソシアネートが168～1000の分子量と15～50重量％のNCO含有量とを有する上記第14項に記載の方法。

18. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート



基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第17項に記載の方法。

19. 有機ポリイソシアネートが168~1000の分子量と15~50重量%のNCO含有量とを有する上

記第16項に記載の方法。

20. 有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有しかつ1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよび/または4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくラッカーポリイソシアネートである上記第19項に記載の方法。